VERGLEICHENDE UNTERSUCHUNG DES EINFLUSSES DER DOPPELTEN UND DER DREIFACHEN BINDUNG AUF DAS DREHVERMÖGEN OPT. AKTIVER SUBSTANZEN

DARSTELLUNG UNGESÄTTIGTER ALDEHYDE AUS TERTIÄREN ACETYLEN-ALKOHOLEN

VERKÜRZTE FASSUNG DER

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG
DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE
VORGELEGT
DER HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT
DER UNIVERSITÄT BASEL

VON

EDUARD KAMBLI
AUS ZÜRICH

1 9 2 8

VERLAG CHEMIE, G. M. B. H., BERLIN

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. H. Rupe und Dr. F. Fichter.

Basel, den 30. November 1926.

Prof. Dr. H. Rupe, Dekan.

Herrn Eduard Kambli wurde von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel erlaubt, eine verkürzte Fassung seiner Inaugural-Dissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit kann eingesehen und entliehen werden:

1. in der chemischen Anstalt der Universität Basel,
2. in der Universitätsbibliothek Basel,
3. in der schweizerischen Landesbibliothek Bern.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Separatabdruck aus Liebigs Annalen der Chemie, Band 459, Seite 195—217

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546714_0007

Theoretischer Teil.

Schon in zwei vorhergehenden Arbeiten[1]) ist der Einfluß der dreifachen Bindung auf das Drehvermögen optisch aktiver Körper studiert worden. Der Zweck dieser vorliegenden Arbeit war, diese Untersuchungen fortzusetzen. Wir haben deshalb zwei neue Acetylencarbinole dargestellt, nämlich das *2-Methyl-5-isopropyl-1-äthinylcyclohexanol (1)* (I) und das *2-Methyl-5-isopropyl-1-phenyläthinyl-cyclohexanol (1)* (II) und haben sie mit den zugehörigen einfach ungesättigten und vollständig hydrierten Alkoholen verglichen. Diese Arbeiten verknüpfen sich dann noch mit der Synthese einiger anderer optisch aktiver Körper, die sich entweder vom optisch aktiven *3-Methylcyclohexanon (1)* oder vom *Tetrahydrocarvon* ableiten.

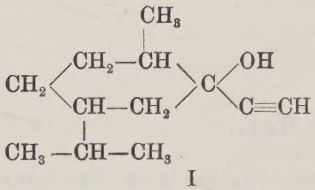
Was zunächst die Rotationdispersion der Ausgangsmaterialien betrifft, so zeigt das *Methylcyclohexanon*, das an und für sich keine besonders starke Drehung besitzt, einen äußerst großen Dispersionsquotienten, 3,42 und das größte λ_0^2 von allen hier in Frage kommenden Körpern, dafür aber das kleinste λ_a: Das bedeutet eine im Koordinatensystem sehr stark nach links verschobene Kurve. Der Körper dispergiert sonst normal, was aus der Übereinstimmung der nach Drude-Akermann und nach der „*Endgliederformel*“[2]) berechneten Werte von λ_0^2 hervorgeht.

[1]) Rupe u. Glenz, **A. 436**, 184 (1924); Rupe u. Vonaesch, **A. 442**, 74 (1925); vgl. auch die vorhergehende Abhandlung.

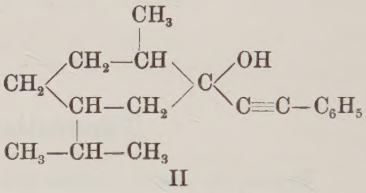
[2]) Vgl. die vorhergehende Abhandlung.

Auch das *Tetrahydrocarvon* mit seiner ziemlich starken spezifischen Drehung, besitzt einen großen Dispersionsquotienten, 2,504 und dispergiert vollkommen normal.

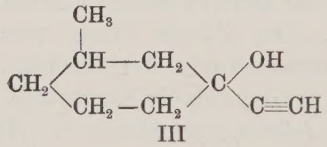
Leider zeigen die vom Methylcyclohexanon sich ableitenden Alkohole, das 3-Methyl-1-äthinylcyclohexanol (1), das 3-Methyl-1-vinylcyclohexanol (1) und das 3-Methyl-1-äthylcyclohexanol (1) (III, IV, V) so kleine Drehvermögen, daß aus den abgelesenen Winkeln die optischen Konstanten nur ungenau berechnet werden können.



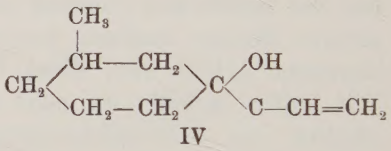
I



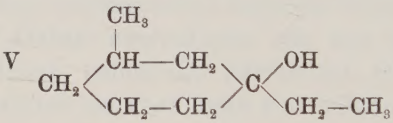
II



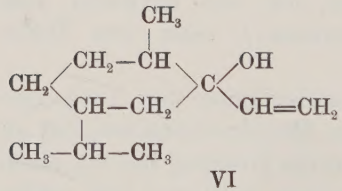
III



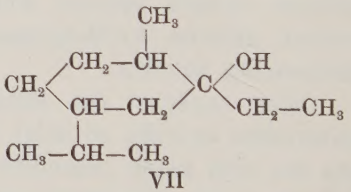
IV



V



VI



VII

Bemerkenswert ist, daß das *Acetylencarbinol* (III) in zwei Formen auftritt, in einer festen Form vom Schmelzp. 47,5°, die sich durch Umkrystallisieren aus Benzin vollkommen reinigen ließ, ferner in einer flüssigen Form, aus der durch Ausfrieren der feste Alkohol so weit als möglich entfernt wurde; die letztere war natürlich daher nicht ganz rein.

Die Erklärung für das Auftreten der zwei Formen ist die: Bei der Synthese des Acetylencarbinols wird ein neues asymmetrisches Kohlenstoffatom gebildet, so daß die Voraus-

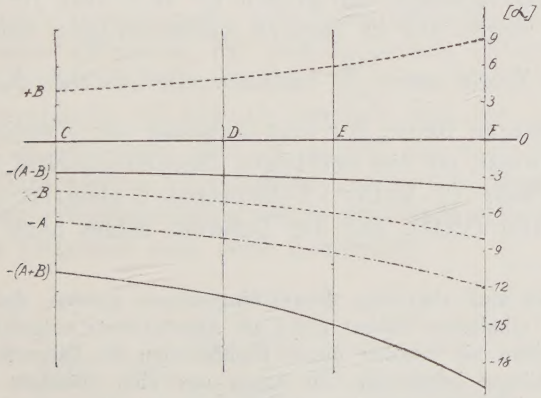
setzung für die Entstehung von zwei diastereoisomeren Körpern erfüllt ist. Der feste Körper zeigt eine Drehung, die etwa 5mal so stark ist als die des flüssigen Carbinols.

Methylcyclohexanon dreht rechts; das neue asymmetrische Kohlenstoffatom tritt in der Plus- und in der Minusform auf. Der feste Körper entspricht der Linksform, der flüssige der Rechtsform. Der Drehwert dieser letzteren Verbindung ist offenbar sehr klein und fällt infolge des Einflusses von noch vorhandenen Verunreinigungen an festem Acetylencarbinol noch schwach negativ aus.

In der von Rupe und Kopp[1]) angegebenen Art wurden durch Kombination der Dispersionskurven der beiden Körper, die dem Aufbau ihrer optisch wirksamen Asymmetriezentren nach als $(+A\ +B)$ und $(+A\ -B)$ bezeichnet werden können, die Werte von A und B für die einzelnen Linien berechnet.

I. $(+A+B)+(+A-B)=2A$,
II. $(+A+B)-(+A-B)=2B$.

	C	D	E_{Hg}	F
Festes Acetylencarbinol gefunden	−10,42	−12,46	−14,84	−19,60
Flüssig. Acetylencarbinol gefunden	− 2,44	− 2,84	− 3,26	− 4,11
Kurve A . . .	− 6,43	− 7,65	− 9,05	−11,85
Kurve B . . .	− 3,99	− 4,81	− 5,79	− 7,75



[1]) Rupe u. Kopp, A. 440, 215 (1925).

In der umstehenden graphischen Darstellung sind sowohl die berechneten Kurven von A und B wiedergegeben, als auch die durch Kombination von $+A+B$ und $+A-B$ resultierenden Dispersionskurven des festen und des flüssigen Acetylencarbinols.[1])

Bei der Synthese des *2-Methyl-5-isopropyl-1-äthinyl-cyclohexanols (1)* (I) entsteht ein neues asymmetrisches Kohlenstoffatom, so daß die Verbindung deren drei enthält, und zwar bildet der Acetylenrest eine der vier Gruppen des asymmetrisch gewordenen Atoms. Obwohl Gelegenheit dazu vorhanden wäre, ist doch keine anomal dispergierende Verbindung entstanden, wie aus den Konstanten deutlich hervorgeht. Das zugehörige *Äthylencarbinol* (VI) wurde nach der schönen Methode von Straus[2]) aus dem Acetylencarbinol dargestellt und den gesättigten Alkohol (VII) erhielten wir aus dem Keton mit Hilfe der Grignardreaktion.

Die Konstanten des Vinyl- und des Acetylencarbinols unterscheiden sich kaum voneinander; die Rotationsdispersionskurven der beiden Körper haben daher dieselbe Lage im Koordinatensystem. Interessanterweise dreht die Acetylenverbindung stärker als die Äthylenverbindung; die stärkste spezifische Drehung von den drei Körpern erreicht jedoch der gesättigte Alkohol. Sein kleines λ_0^2 weist auf eine geringe Verschiebung der Rotationsdispersionskurve nach rechts im Koordinatensystem hin, während die beiden ungesättigten Körper mit großem λ_0^2 nach links verschobene Kurven zeigen und im engsten Zusammenhang damit auch größere Werte von $\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$ besitzen. Der einzige Körper in dieser ganzen Reihe, der eine *Anomalie der Rotationsdispersion* aufweist, ist das gesättigte *Phenyläthylderivat des Tetrahydrocarveols* (2-Methyl-5-isopropyl-1-phenyläthyl-cyclohexanol(1)) (VIII), das die Differenz seines nach Drude-

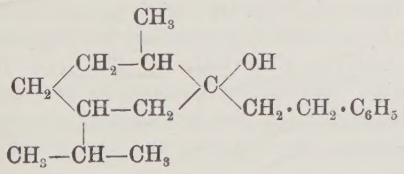
[1]) Es muß allerdings darauf hingewiesen werden, daß die für A und B erhaltenen Zahlen nicht als Absolutwerte aufgefaßt werden dürfen, denn sie wurden durch Kombination der Dispersionskurven zweier Körper berechnet, von denen der eine (flüssiges Acetylencarbinol) nicht ganz rein ist und sicher anomal dispergiert.

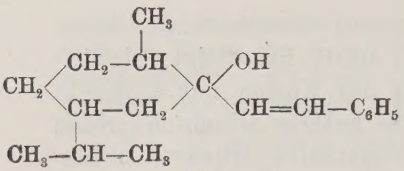
[2]) Straus, A. **342**, 238 (1905).

Akermann und der „*Endgliederformel*“ berechneten λ_0^2 (siehe die vorhergehende Abhandlung) 0,001 übersteigt; sie beträgt 0,0025. Allerdings dreht der Körper nur schwach; seine spez. Drehung steht an der unteren erlaubten Grenze mit $[\alpha]_D$: $-5{,}60°$, aber seine Konstanten fallen so bedeutend aus der Reihe heraus, daß Anomalie sicher anzunehmen ist. Diese wäre schwer zu deuten, wenn nicht auf in der vorhergehenden Abhandlung Erörtertes hingewiesen werden könnte; die Phenylgruppe befindet sich auch hier in der 1-5-Stellung zu einem der beiden asymmetrischen Kohlenstoffatome.

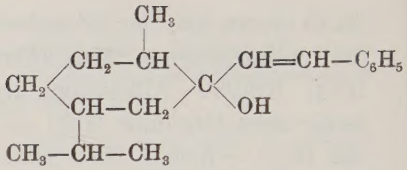
Das *Phenylacetylenderivat* (II) hat zweifellos eine ganz normale Rotationsdispersion. Es dreht viel stärker als der gesättigte Alkohol und gleich stark wie einer der beiden Styrylalkohole (IX a u. b). Von diesem letzteren haben wir nämlich zwei Körper erhalten: Der eine wurde nach der Methode von Straus dargestellt, und wie die Titration mit Brom ergibt, erhielten wir den Körper rein genug. Verbraucht wurden 99 Proc. der berechneten Menge Br-Lösung. Seine optischen Konstanten weichen nicht sehr stark von denen des Phenylacetylencarbinols ab.

Daneben erhielten wir noch ein *zweites Phenylvinylcarbinol*, indem wir Magnesium-bromstyrol auf Tetrahydrocarvon einwirken ließen. Aber diese Synthesen verlaufen bekanntlich niemals glatt, weil dabei große Mengen Diphenylbutadien entstehen, die sich in unserm Falle nur sehr unvollkommen entfernen ließen. Es wurde versucht, durch Ausfrierenlassen so viel als möglich von dem Butadienderivat zu entfernen; aber es ist klar, daß unser auf solche Weise dargestelltes Styrylcarbinol stets von dieser Verunreinigung enthalten mußte, welche allerdings optisch inaktiv ist, den Drehwert aber doch herabsetzt.

VIII 



IX a



IX b

Bei verschiedenen Synthesen wurden jedesmal andere Drehwerte gefunden, was darauf schließen läßt, daß diese zweite Form sich leicht in die erste umlagert. Wir benutzen hier die Zahlen, welche bei einem maximal drehenden Körper (mit $[\alpha]_D = -36{,}19^0$) erhalten wurden. Es ist sicher, daß der ganz reine Alkohol noch beträchtlich stärker drehen würde. Die optischen Konstanten dieses zweiten, mit Bromstyrol dargestellten Körpers, sind wesentlich verschieden von denen des nach Straus dargestellten: Viel größeres λ_0^2, viel kleineres λ_α. Die Kurve der Rotationsdispersion ist also stark nach links verschoben, weil die kleinen Wellenlängen in den Meßbereich kommen und die Kurve steiler ist. In der Reihe der Phenyl-substituierten Carbinole sind die Drehungen dieser Verbindung die stärksten, bedeutend stärker als die des Acetylenderivates. In dieser einen Form ist also die Drehung des Äthylencarbinols beträchtlich größer als die des Körpers mit der dreifachen Bindung.

Die hier vorliegende Isomerie kann folgendermaßen gedeutet werden: Bei der Bildung des Acetylencarbinols entsteht ein neues asymmetrisches Kohlenstoffatom, so daß der Körper in zwei Formen auftreten kann. Bei der Einwirkung von Phenylacetylen auf Tetrahydrocarvon bildete sich nur die eine Form, die dann nach Straus hydriert wurde, so daß hier eine *cis*-Äthylenverbindung IXa entstand [1]), während bei der Synthese mit Bromstyrol-magnesium die zweite Form (diastereoisomere) sich bildete (IXb). Diese kann dann die *trans*-Form sein [2]), doch ist das nicht absolut notwendig, da die Isomerie der

[1]) Bourguel, C. r. **180**, 1753 (1925).

[2]) Mit dieser *cis*-Form ist natürlich die Orientierung der Gruppe (Phenyl- und Cyclohexanol) gegenüber der Doppelbindung verstanden. Vavon und Callier [Bl. [4] **41**, 677 (1927); C. **1927**, II, 813] haben unlängst gezeigt, daß bei der Darstellung der Isopropylcyclohexanole vermittelst der Reduktion des Isopropylcyclohexanons *cis*- und *trans*-Formen entstehen. Bei den von uns synthetisch mit optisch-aktiven

beiden Substanzen schon durch die zwei Formen $(-A+B)$ und $(-A-B)$ erklärt wird (wenn $-A$ das optische Ganze des Tetrahydrocarveols bedeutet).

Hervorgehoben sei noch, daß die hier untersuchten Acetylenderivate alle normale Rotationsdispersion besitzen

Aus diesen Versuchen geht wieder hervor, daß die Körper mit einer dreifachen Bindung — wie schon mehrfach beobachtet worden ist — in der Regel nicht die stärksten Drehungen besitzen, sondern das eine Mal von der Drehung des gesättigten Carbinols, das andere Mal von der Äthylenverbindung übertroffen werden; die Drehung der dreifach ungesättigten Körper entspricht also nicht ihrem Energiegehalt.[1])

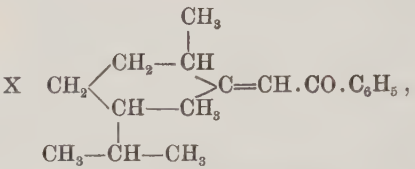
Ketonen dargestellten Acetylen-alkyl-cyclohexanolen muß in erster Linie darauf Bedacht genommen werden, daß ein neues asymmetrisches Kohlenstoffatom entsteht, so daß deswegen 2 Formen erwartet werden müssen. Die HO— als die C_2H-Gruppen können dann erst verschiedene Stellungen zu den im Kern befindlichen Alkylgruppen einnehmen. Unsere Untersuchungen führten uns aber nur beim 3-Methylderivat zu 2 Isomeren.

[1]) Hierzu wäre noch folgendes zu bemerken: Die Äthylenbindung, welche unter ganz einfachen Bedingungen, wenn sie ferner ein Asymmetriezentrum direkt beeinflußt, eine sehr starke Wirkung auf das Drehungsvermögen optisch aktiver Körper ausüben kann, zeigt bekanntlich diese Wirkung sehr häufig nicht, sondern sie kann gerade das Gegenteil herbeiführen und die Drehung stark schwächen, besonders, wenn andere ungesättigte Reste zugegen sind. Der Unterschied zwischen der doppelten und der dreifachen Bindung ist nun der, daß es bis jetzt nicht gelang, eine die Wirkung der Äthylenbindung bedeutend übertreffende Beeinflussung des optischen Drehungsvermögens durch die Acetylenbindung festzustellen. Mit einer Ausnahme: Die dreifach ungesättigte *Ricinstearolsäure* dreht ungefähr doppelt so stark als die *Ricinolsäure*, welche eine Äthylenbindung besitzt. Nach Messungen von Walden [B. 27, 3474 (1894)] ein Fall, der um so bemerkenswerter ist, als hier die dreifache Bindung nicht in der größtmöglichen Nähe des asymmetrischen Kohlenstoffatoms steht. Dafür drehen aber z. B. die optisch aktiven Ester der Zimtsäure alle viel stärker als die Ester der Phenylpropiolsäure.

Ricinölsäure $[\alpha]_D = 6{,}27—7{,}5^0$; Ricinstearolsäure $[\alpha]_D = 13{,}67^0$.

Wir verfügen allerdings über ein außerordentlich viel größeres Beobachtungsmaterial von optisch aktiven Verbindungen mit der dop-

Im Verlaufe dieser Arbeit wurden noch einige andere Körper untersucht. Hier sei zunächst das *2-Methyl-5-isopropyl-cyclohexyliden-(1)-acetophenon* erwähnt:



entstanden aus dem *Phenylacetylencarbinol* (II) durch Kochen mit Ameisensäure[1]) und nach den Angaben von K. H. Meyer.[2]) Das Keton zeichnet sich dadurch aus, daß es viel stärker dreht als das Acetylencarbinol, aus dem es entstand, obgleich interessanterweise die beiden Rotationsdispersionskurven fast genau gleich verlaufen. (Die Konstanten der zwei Körper weichen nur wenig voneinander ab.)

Etwas ähnliches ist schon früher von Rupe und Glenz[3]) gefunden worden. Auch das von den genannten Autoren untersuchte, durch Umlagerung von Phenylacetylen-borneol erhaltene ungesättigte Keton dreht stärker als das entsprechende Acetylencarbinol, während die Konstanten nicht sehr starke Abweichungen voneinander zeigen:

λ_α = 573,3 und 604,5; P.R.D. = 182,5 und 167,7.

Trotzdem im Acetylencarbinol der Komplex $-C{\equiv}C-C_6H_5$ eine der vier Gruppen eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms bildet, ist seine Wirkung doch viel schwächer als die der Gruppe

$$>C{=}CH.CO-C_6H_5,$$

die noch eine stärkere Drehung hervorruft, selbst wenn sie um eine Stelle weiter vom nächsten asymmetrischen Kohlenstoffatom entfernt steht.

Unlängst haben Locquin und Sung[4]) gezeigt, daß cyclische Acetylencarbinole beim Erhitzen mit Mercurisulfat in Ketoalkohole umgewandelt werden. Wir haben die beiden in dieser Arbeit beschriebenen Acetylencarbinole III und I mit diesem Reagens behandelt und in der Tat die entsprechenden Ketoalkohole XI und XII erhalten.

---

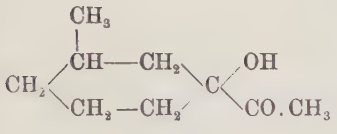
pelten Bindung als von solchen mit der Acetylenbindung, so daß es sehr wünschenswert erscheint, diese Untersuchungen an einer größeren Zahl von optisch aktiven Körpern mit dreifacher Bindung weiter fortzuführen.

[1]) Rupe u. Glenz, A. **436**, 195 (1924).

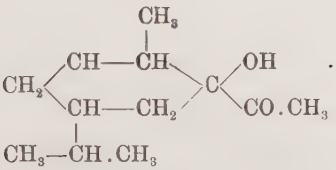
[2]) K. H. Meyer u. Schuster, B. **55**, 821 (1922).

[3]) Rupe u. Glenz, A. **436**, 185 u. 188 (1924).

[4]) a. a. O.



XI

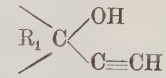
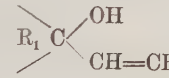
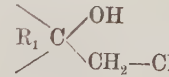
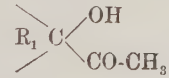
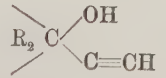
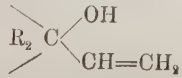


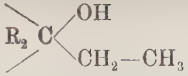
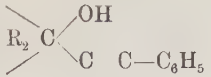
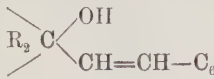
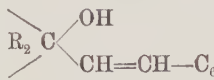
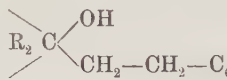
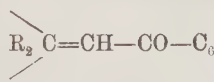
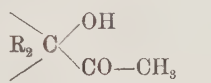
XII

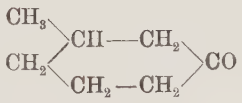
Während der Körper aus Methylcyclohexanon (XI) mit seiner kleinen spez. Drehung ganz normale Rotationsdispersion besitzt (Nr. 5 der großen Tabelle), zeigt der aus Tetrahydrocarvon entstandene (XII) ziemlich starke Anomalie auf (Nr. 15 der großen Tabelle), obgleich er, wenigstens für $[\alpha]_D$ dieselbe Drehung besitzt wie der Körper, aus dem er gewonnen wurde (Nr. 7). Wir finden diese Erscheinung sehr beachtenswert; durch Wasseranlagerung und Bildung einer Ketogruppe entsteht aus dem optisch normalen Acetylencarbinol ein anormal sich verhaltendes Keto- oder Acetylderivat; wir werden zur Theorie dieser Umlagerungen uns äußern, sobald der Mechanismus der von uns vor kurzer Zeit beschriebenen[1]) Umlagerung der Acetylencarbinole zu ungesättigten Aldehyden, die mit einer enormen Steigerung des optischen Drehungsvermögens verbunden ist, aufgeklärt sein wird.

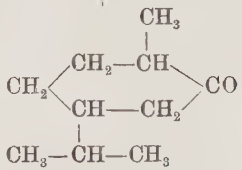
Zum Schluß danken wir Frl. Dr. Margrit Schärer bestens für ihre gewissenhafte Mitarbeit bei den polarimetrischen Beobachtungen, sowie besonders Herrn Dr. Alfred Krethlow, Assistent an dem physikalischen Institut der Universität Basel, von dem der Monochromator unseres Polarisationsapparates vollkommen durchgemessen wurde, wobei die Trommelstellungen für die obigen Linien fixiert wurden. Auch können nun, dank dem exakten Ausmessen der Spaltöffnungen durch Verstellen der letzteren die Ablesungen in einem Spektralbereich gemacht werden, der sich bei allen Linien über die gleiche Anzahl AE. erstreckt; die Lage des Schwerpunktes der einzelnen Linien bleibt somit vollkommen unverändert. Zur Beleuchtung unseres Apparates verwenden wir neuerdings mit großem Vorteil eine *Pointolith-Lampe.*

[1]) Rupe u. Kambli, Helv. **9**, 672 (1926).

Nr.	Name	Formel	d_4^{20}	$[\alpha]_D$	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$	K	λ^2_0 n. Drude-Akermann	λ^2_0 Endgliederformel	λ_a	P.R.D.
1	Methylcyclohexanon		0,9158	13,54	3,42	2,518	0,1576	0,1560	522,2	207,3
2	3-Methyl-1-äthinyl-cyclohexanol-(1) [1]		0,8826	−12,46	1,88	unsicher, da der Körper zu schwach dreht				
3	3-Methyl-1-äthenylcylohexanol-(1)		0,9238	1,04	2,0	desgl.				
4	3-Methyl-1-äthyl-cyclohexanol-(1)		0,9098	− 2,66	1,88	desgl.				
5	3-Methylcyclohexanol-(1)-methylceton		0,9991	4,58	2,62	1,047	0,1160	0,1163	557,1	189,7
6	Tetrahydrocarvon		0,9033	−25,03	2,50	5,984	0,1079	0,1069	568,1	186,2
7	2-Methyl-5-isopropyl-1-äthinylcyclohexanol-(1)		0,9270	−21,10	2,0	6,443	0,0419	0,0419	655,4	134,1
8	2-Methyl-5-isopropyl-1-äthenylcyclohexanol-(1)		0,9059	−14,26	1,99	4,378	0,0408	0,0396	658,5	133,0

9	2-Methyl-5-isopropyl-1-äthyl-cyclohexanol-(1)		0,9082	−29,07	1,93	9,298	0,0271	0,0279	677,8	111,5
10	2-Methyl-5-isopropyl-1-phenyl-äthinylcyclohexanol-(1)		0,9920	−12,62	1,95	3,993	0,0304	0,0315	672,7	117,4
11	2-Methyl-5-isopropyl-1-phenyl-äthenylcyclohexanol-(1)[2]		0,9601	−12,35	2,0	3,783	0,0417	0,0414	655,8	133,9
12	2-Methyl-5-isopropyl-1-phenyl-äthenylcyclohexanol-(1)[3]		0,9695	−36,19	2,26	9,560	0,0836	0,0826	598,4	173,1
13	2-Methyl-5-isopropyl-1-phenyl-äthylcyclohexanol-(1)		0,9585	− 5,60	1,85	1,915	0,0055	0,0080	711,9	63,8
14	2-Methyl-5-isopropyl-cyclohexylidenacetophenon		0,9926	−39,39	1,95	12,356	0,0335	0,0322	670,4	122,7
15	2-Methyl-5-isopropyl-cyclohexanol-(1)-methylketon		0,9662	−21,59	1,72	8,115	−0,0281	−0,0322	813,1	—

R_1 = Ring des Methylcyclohexanons 

R_2 = Ring des Tetrahydrocarvons 

[1]) Polarisiert in 10 Proc. Benzollösung.

[2]) Durch Reduktion aus dem Acetylenderivat erhalten.

[3]) Mit Bromstyrol–Magnesium erhalten.

Experimenteller Teil.

Darstellung des opt.-akt. 1,3-Methylcyclohexanons.

Die früher gegebene Darstellungsweise[1]) wurde etwas verbessert. 100 g Pulegon in einer Lösung von 170 ccm Alkohol werden mit 67 g 20-proc. Schwefelsäure während 15 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Man erhält auf diese Weise etwas weniger von dem gesuchten Keton, nämlich 34,5 g = 65 Proc. d. Th. Dafür aber ist das ungespaltene Pulegon viel reiner und kann aufs neue zur Spaltung verwendet werden (28 g). Durch Schütteln des Ketons mit dem 4 fachen Volumen Bisulfitlauge wurde die schön weiße Bisulfitverbindung dargestellt, das daraus gewonnene ganz reine Methylcyclohexanon siedet unter 23 mm Druck konstant bei 68,5°.

Polarisation im 0,5 dm-Rohr bei 20°. $d_4^{20} = 0{,}9158$.

	C	Ca	D	Hg	Cu	F
A.E.	6563	6162	5893	5460,7	5105,6	4861
α^0	4,14	5,19	6,20	8,42	11,27	14,16
$[\alpha]_4^{20}{}_0$	9,04	11,33	13,54	18,39	24,61	30,92

3-Methyl-1-äthinyl-cyclohexanol-(1) (III).

Zur Darstellung dieser Verbindung folgten wir im allgemeinen der Vorschrift von Locquin und Sung.[2]) 37 g Methylcyclohexanon werden in einer weithalsigen 1 Liter-Pulverflasche in 120 g reinem Äther gelöst. Durch einen seitlichen Vorstoß werden unter möglichstem Ausschluß von Luftfeuchtigkeit 13 g feingepulvertes Natriumamid in kleinen Portionen eingetragen, während mit Eiskochsalzmischung gekühlt und mittels eines in eine zweite Öffnung eingesetzten Rührers gut gerührt wird. Nach 2—3 Stunden läßt man die Temperatur der Mischung bis auf 10° ansteigen. Das Reaktionsgemisch, ein gelblichweißer dünner Brei, wird rasch in eine 2-Literflasche gespült, dann wird mit Kältemischung gut gekühlt und die Flasche mit der Wasserstrahlpumpe evakuiert, wobei der größte Teil des Ammoniaks abgesogen wird und der Äther in heftiges Sieden kommt. Die Flasche wird nun auf die Schüttelmaschine gesetzt zusammen mit der Kältemischung. Unter Schütteln wird ein langsamer Strom von gereinigtem Acetylen eingeleitet (vorgeschaltete Waschflaschen mit Kaliumbichromat, saurem Kupfernitrat und Kalilauge, Trocknen mittels zweier Calciumchloridtürme). Mit der Flasche ist ein Quecksilbermanometer verbunden. Nach ungefähr 1 stündigem Einleiten beginnt der Druck in der Schüttelflasche langsam zu steigen. Wenn er die Höhe von 30 cm Quecksilber erreicht hat, wird der Acetylenstrom ab-

[1]) A. **436**, 202 (1924). [2]) Bull. Soc. Chim. **35**, 597 (1924).

gestellt. Da anfangs beim Stehenlassen der Flasche diese explodierte, so wurde der Druck bis auf 10 cm vermindert und dann der vollverschlossene Apparat über Nacht im Eisschrank stehen gelassen. Die anfangs homogene Suspension hat sich dann in 2 Schichten getrennt. Man gießt das Ganze auf Eis, wäscht die ätherische Lösung mit Wasser durch und schüttelt sie während 3 Stunden mit dem gleichen Volumen Bisulfitlauge (konz.), wobei das unveränderte Keton in Form der festen Bisulfitverbindung sich ausscheidet. Von ihr wird abgesogen, die Ätherlösung wird mit etwas Sodalösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Acetylencarbinol geht unter 10 mm Druck zwischen 76—78° über. Ausbeute 25,5 g. Im Kolben bleiben 10 g Harz zurück, das hauptsächlich aus γ-Glycolen besteht.

Um die feste und die flüssige Phase des Acetylencarbinols, die im Mengenverhältnisse von 3:1 bis 5:1 entstehen, voneinander zu trennen, wurde in Kältemischung abgekühlt und der feste Teil unter starker Kühlung abgesogen. Das flüssige Filtrat wurde noch mehrmals der Abkühlung unterworfen, bis sich nichts Festes mehr daraus abschied. Die feste Form konnte aus Benzin umkrystallisiert werden. Sie bildete lange weiße Nadeln, die bei 47,5° ohne Zersetzung schmelzen. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Chloroform und Benzol, unlöslich in Wasser. Da es sich zeigte, daß das Lösungsmittel beim Trocknen im Vakuum nicht ganz entfernt werden konnte, so wurde nochmals im Vakuum destilliert. Siedepunkt unter 11 mm Druck bei 79°.

0,2133 g Subst.: 0.6122 g CO_2, 0,1919 g H_2O.

$C_9H_{14}O$	Ber. C 78,21	H 10,21
	Gef. „ 78,33	„ 10,07.

Dieses Acetylencarbinol hat einen mesityloxydartigen Geruch. Mit ammoniakalisch-alkoholischer Silbernitratlösung bildet es eine schöne, weiße Silberverbindung, die in Alkohol ein wenig löslich ist.

Polarisation in Benzol im 1-dm-Rohr ($t = 20°$, $p = 10$ Proc.). $d_4^{20°}$ 0,8826

	C	D	E_{Hg}	F
α°	− 0,92	− 1,12	− 1,31	− 1,73
$[\alpha]_4^{20°}$	− 10,42	− 12,46	− 14,84	− 19,60

Die flüssige Phase dieses Acetylencarbinols wurde nochmals im Vakuum destilliert. Sie ging unter 10 mm

Druck bei 77—78° über. Farbloses, erfrischend riechendes Öl.

0,1374 g Subst.: 0,3943 g CO_2, 0,1238 g H_2O.

$C_9H_{14}O$	Ber. C 78,21	H 10,21
	Gef. „ 78,29	„ 10,08.

Mit ammoniakalisch-alkoholischer Silbernitratlösung entsteht eine weiße Silberverbindung. Natürlich ist kaum anzunehmen, daß diese flüssige Form ganz einheitlich ist, sie enthält zweifellos noch etwas von der festen Form. Beide Silbersalze lassen sich leicht absaugen und trocknen. Über der Flamme verpuffen sie mit schwachem Knall.

Polarisation im 0,5-dm-Rohr bei 20°. $d_4^{20°}$ 0,9439.

	C	D	E_{Hg}	F
α^{0}	−1,15	−1,35	−1,54	−1,94
$[\alpha]_4^{20°}$	−2,44	−2,84	−3,26	−4,11

Tetrabromid. Zu 0,5 g festem Acetylencarbinol, gelöst in 20 ccm Chloroform, ließen wir unter Eiskühlung die berechnete Menge (4 Atome Brom, 1,16 g in 23 ccm) in Chloroformlösung hinzufließen. Die Addition des Broms trat indessen erst ein, als die Lösung der Sonne ausgesetzt wurde. Nach 5 Minuten war dann die Bromfarbe verschwunden, Entwicklung von Bromwasserstoff konnte nicht beobachtet werden. Nach dem Verdunsten des Chloroforms blieb ein gelber, fester Körper zurück, der, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, weiße, filzige Nadeln bildete.

0,1028 g Subst.: 0,1692 g AgBr.

$C_9H_{14}OBr_4$	Ber. Br 69,82	Gef. Br 70,04.

3-Methyl-1-vinyl-cyclohexanol-(1) (IV).

20 g des festen Alkohols, gelöst in 200 ccm Äthylalkohol von 60 Proc. wurden mehrere Tage rückfließend gekocht. Während der ersten 2 Tage gab man 50 g Zink–Kupferpaste in Portionen von 10 g dazu, kochte dann aber noch so lange, bis eine Probe mit ammoniakalischer Silbernitratlösung nur noch Spuren eines Niederschlages gab. Dann wurde mit Wasserdampf destilliert. Der neue Alkohol ging unter 11 mm Druck bei 77° über. Es gelang nicht, die letzten Spuren der Acetylenverbindung vollkommen zu hydrieren. Deswegen wurde das Reduktionsprodukt mit dem 3 fachen Volumen einer ammoniakalischen

Silbernitratlösung und mit so viel Wasser versetzt, daß das Vinylcarbinol gerade noch gelöst blieb. Beim Stehen über Nacht schied sich dann das Acetylencarbinol in Form seines Silbersalzes ab, von ihm konnte abdestilliert werden. Das Filtrat wurde mit Wasser versetzt, ausgeäthert usw. Unter 11 mm Druck siedet der Körper wiederum bei 77°. Vollkommen farbloses Öl, nach 3 tägigem Stehen bei Zimmertemperatur erstarrte es zu schönen langen Nadeln vom Schmelzp. 32°.

Polarisation im 0,5-dm-Rohr bei 20°. d_4^{20} 0,9238.

	C	D	E_{Hg}	F
α^0	0,32	0,48	0,54	0,64
$[\alpha]_4^{20^0}$	0,69	1,04	1,17	1,39

Es gelang leicht, die Polarisation sowohl als die Bestimmung der Dichte im unterkühlten flüssigen Zustande auszuführen. Da die Analyse natürlich keinen Aufschluß geben kann über die Aufnahme von 2 Atomen Wasserstoff, wurde die Substanz mit Brom titriert. Eine genau abgewogene Menge Substanz löste man in 10—15 ccm Chloroform und ließ unter Eiskühlung eine Chloroform-Bromlösung von genau bekanntem Gehalt (0,0504 g Br im ccm) hinzufließen. Das Brom wurde anfangs sehr rasch aufgenommen, das Ende der Titration war erreicht, wenn nach etwa 3 Minuten die Reaktion auf Jodkaliumstärkepapier positiv ausfiel.

0,5632 g Subst. brauchten 12,8 ccm Lösung; ber. 12,9 = 99,23 Proc.
— 0,8466 g Subst. brauchten 19,15 ccm Lösung; ber. 19,45 = 98,50 Proc.
— 0,6325 g Subst. brauchten 14,40 ccm Lösung; ber. 14,53 = 99,10 Proc.

3-Methyl-1-äthyl-cyclohexanol (1) (V).

Zu einer Lösung von Äthyl-magnesiumbromid, aus 4,8 g Magnesium, 21,8 g Äthylbromid und 55 g Äther ließ man 22,4 g Methylcyclohexanon zutropfen. Die Reaktion ist sehr lebhaft, so daß mit Wasser gekühlt werden muß. Nachdem noch $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt worden ist, zersetzte man mit eiskalter Ammoniumchloridlösung. Der gesättigte Alkohol siedet bei 75,5—76,5°/13 mm. Ausbeute: 23,3 g. Ziemlich dickflüssiges Öl von eigentümlichem Pfefferminz- und Erdgeruch.

0,2276 g Subst.: 0,6325 g CO_2, 0,2567 g H_2O.

$C_9H_{18}O$	Ber.	C 75,98	H 12,76
	Gef.	„ 75,81	„ 12,62.

Polarisation im 0,5 dm Rohr bei 20°. $d_4^{20} = 0{,}9098$.

	C	D	E_{Hg}	F
α^0	−1,91	−1,22	−1,44	−1,88
$[\alpha]_4^{20^0}$	−2,22	−2,68	−3,17	−4,13

Tetrahydrocarvon.

Die katalytische Hydrierung von Carvon verläuft außerordentlich leicht und rasch. Mengen von 150—200 g Carvon, gelöst in der 10fachen Menge 75-proc. Alkohols wurden mit 150 g Nickelkatalysator und Wasserstoff geschüttelt. Nach 4—5 Stunden war die theoretisch erforderliche Menge Wasserstoff aufgenommen. Nun wird mit Wasserdampf destilliert, wobei zuerst der Alkohol, dann das Hydrierungsprodukt übergeht. Da der Alkohol nicht unerhebliche Mengen des Ketons enthält, wird er an einer langen Kolonne abdestilliert, bis der Rückstand sich zu trüben anfängt. Die Kolonnenrückstände werden dann mit Äther extrahiert, die Ausbeute an rohem Keton ist fast die theoretische. Das Rohprodukt enthält indessen noch etwas Carvon und wohl auch Dihydrocarvon, außerdem etwas Carvomenthol. Deswegen wird es unter guter Eiskühlung (Zugabe von gehacktem Eis) und Permanganatlösung geschüttelt, bis letzteres im Überschuß vorhanden. Der Braunstein wird mit Bisulfit entfernt und das zurückbleibende Öl mit Soda gewaschen. Zur Oxydation des sekundären Alkohols wurden 100 g des rohen Ketons mit 150 ccm Beckmannscher Lösung während 10 Minuten kräftig geschüttelt, wobei die Temperatur 40° nicht übersteigen soll. Zuerst entsteht eine feste, braune Anlagerungsverbindung, bald aber trennt sich das Tetrahydrocarvon als gelb-orange obere Schicht ab. Nun wird mit Natronlauge und zum Schluß mit Sodalösung neutralisiert und das Keton mit Wasserdampf übergetrieben. Der reine Körper destilliert unter 11 mm Druck bei 93,5—94°. Die Reinigung mit Chromsäure muß zu einem Keton führen, dessen optische Drehung $[\alpha]_D = 24{,}9—25{,}1^0$ beträgt, ist das nicht der Fall, so muß die Behandlung mit Chromsäure wiederholt werden, wobei auch peinlichst darauf zu achten ist, daß die Temperatur unter 50° bleibt. 100 g Carvon liefern auf diese Weise wenigstens 75 g ganz reines Tetrahydrocarvon.

2-Methyl-5-isopropyl-1-äthinyl-cyclohexanol (I).

50 g Tetrahydrocarvon, gelöst in 200 g Äther, wurden wie oben beschrieben mit 13 g gepulvertem Natriumamid

in 4 Portionen versetzt. Das Einleiten von Acetylen unter Schütteln und Druck wurde ebenso wie dort beschrieben durchgeführt. Unverändertes Keton läßt sich hier nur schwierig durch Schütteln mit Bisulfit entfernen, da die Bisulfitverbindung des Tetrahydrocarvons leicht durch Wasser zersetzt wird. Deswegen mußte Semicarbazid angewandt werden. Je 10 g des rohen Acetylencarbinols wurden in üblicher Weise in alkoholisch-wäßriger Lösung mit 1 g Semicarbazidchlorhydrat und Kaliumacetat versetzt. Nach 24stündigem Stehen wurde mit verdünnter Sodalösung möglichst genau neutralisiert und das Carbinol mit Wasserdampf übergetrieben. Für die polarimetrischen Messungen wurde es außerdem noch über das Silbersalz gereinigt. Unangenehm stechend riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 104°/10 mm.

0,1970 g Subst.: 0,5767 g CO_2, 0,1972 g H_2O.

$C_{12}H_{20}O$	Ber.	C 79,94	H 11,18
	Gef.	„ 79,87	„ 11,20.

Polarisation im 0,5 dm-Rohr bei 20°. $d_4^{20°} = 0{,}9270$.

	C	Ca	D	Hg	Cu	F
α^0	− 7,70	− 8,81	− 9,78	−11,64	−13,64	−15,40
$[\alpha]_4^{20°}$	−16,61	−19,01	−21,10	−25,11	−29,43	−33,23

Silberverbindung des Acetylencarbinols.

25 g Acetylencarbinol werden in 100 ccm Äthylalkohol gelöst. Die Lösung wird zu gleichen Teilen in 3 große Bechergläser gefüllt. 25 g Silbernitrat löst man in 75 ccm Wasser, fügt Ammoniak dazu, bis sich der Niederschlag ganz gelöst hat. Nun gibt man in jedes Becherglas noch 250 ccm Äthylalkohol und je ein Drittel der Silbernitratlösung. Das Silbersalz darf zunächst noch nicht ausfallen. Man gießt in jedes Becherglas 150 ccm Wasser, das Salz fällt jetzt in weißen Flocken aus und ist leicht zu filtrieren, es wird abgenutscht und mit Alkohol nachgewaschen. Ausbeute: 36 g = 90 Proc. d. Th. Weißes Pulver. Kann im Vakuumexsiccator gefahrlos getrocknet werden. Beginnt erst nach mehrtägigem Stehen im Lichte sich langsam zu verfärben. Schwer löslich in Alkohol und in Wasser, leichter in Äther. Über der Flamme verpufft es ohne starken Knall.

Um aus dem Silbersalz den Kohlenwasserstoff zu gewinnen, wurden 34 g mit einer Lösung von 50 g Ammoniumrhodanid in 100 g Wasser $^1/_2$ Stunde lang kräftig geschüttelt. Das Silber geht in Lösung,

das Acetylencarbinol konnte mit Äther extrahiert werden. Fügt man zu einer Lösung des Äthinylderivates in Chloroform die berechnete Menge Brom, ebenfalls in Chloroform gelöst, und exponiert kurze Zeit im Sonnenlicht, so werden 4 Atome Brom vollkommen aufgenommen ohne Entwicklung von Bromwasserstoff. Beim Verdunsten des Chloroforms bleibt das Tetrabromid als dickflüssiges Öl zurück, das nicht krystallisierte.

2-Methyl-5-isopropyl-1-vinylcyclohexanol (1) (VI).

Die Reduktion des Acetylenderivates zum Äthylenderivat geschah nach der bereits beschriebenen Weise, indem man 20 g des Körpers in 120 ccm Alkohol und 80 ccm Wasser löste und 50 g Zink–Kupferpaar in Mengen von 10 g allmählich hinzugab, während die Lösung während 3 Tagen im Sieden gehalten wurde. Ziemlich leicht bewegliches Öl vom Siedep. 103° bei 10 mm Druck. Ausbeute: 16 g. Schwacher, an Dihydrocarvon erinnernder Geruch Auch bei längerem Stehen bewirkt ammoniakalische Silbernitratlösung keine Trübung.

Titration mit Brom: 0,6246 g Subst. brauchten 10,75 ccm Lösung; ber. 10,88 = 98,80 Proc. — 0,8070 g Subst. brauchten 13,75 ccm Lösung ber. 14,07 = 97,72 Proc.

Die Bromlösung enthielt 0,0504 g Br pro 1 ccm.

Polarisation im 0,5 dm-Rohr bei 20°. $d_4^{20} = 0{,}9059$.

	C	Ca	D	Hg	Cu	F
α^0	− 5,12	− 5,82	− 6,46	− 7,69	− 9,00	−10,18
$[\alpha]_4^{20^0}$	−11,30	−12,85	−14,26	−16,98	−19,87	−22,47

2-Methyl-5-isopropyl-1-äthylcyclohexanol (1) (VII).

Lösung von Äthyl-magnesiumbromid: 21 g Äthylbromid, 4,7 g Magnesium und 70 g Äther. Dazu kamen 30 g Tetrahydrocarvon. Die Reaktion ist so heftig, daß mit Eiswasser gekühlt werden mußte. Man zersetzt mit eiskalter Chlorammoniumlösung. Beim Aufarbeiten erhielten wir 31,5 g der gesättigten Äthylverbindung, die als farbloses, ziemlich dickflüssiges Öl unter 11 mm Druck von 106,5—107,5° überdestillierte. Unangenehmer, etwas stechender Geruch.

0,2125 g Subst.: 0,6100 g CO_2, 0,2487 g H_2O. — 0,1762 g Subst.: 0,5052 g CO_2, 0,2074 g H_2O.

$C_{12}H_{24}O$	Ber. C 78,19		H 13,12
	Gef. „ 78,31, 78,21		„ 13,10, 13,17.

Polarisation im 0,5 dm-Rohr bei 20°. $d_4^{20} = 0{,}9082$.

	C	Ca	D	Hg	Cu	F
α^0	−10,47	−11,95	−13,20	−15,58	−18,07	−20,24
$[\alpha]_4^{20°}$	−23,06	−26,32	−29,07	−34,20	−39,79	−44.57

2-Methyl-5-isopropyl-1-phenyläthinylcyclohexanol (1) (II).

Phenylacetylen-magnesiumbromid wurde dargestellt aus 22 g Phenylacetylen, 22 g Bromäthyl, 4,8 g Magnesium und 70 g Äther. Diese Lösung wurde mit 20 g Tetrahydrocarvon in Reaktion gebracht. Nach der üblichen Aufarbeitung, Zersetzung mit eiskalter Ammoniumchloridlösung, destillierte unter 10 mm Druck nach einem 3 g betragenden Vorlauf von Phenylacetylen und Tetrahydrocarvon der neue Alkohol bei 185—186° über. Ausbeute: 32 g. Im Hochvakuum, bei verlöschendem Kathodenlicht, destillierte die ganz reine Substanz bei 105°. Leichtgelblich gefärbtes, äußerst dickflüssiges Öl von schwachem Geruch nach Phenylacetylen.

0,2307 g Subst.: 0.7138 g CO_2, 0,1934 g H_2O.

$C_{18}H_{24}O$	Ber.	C 84,32	H 9,44
	Gef.	„ 84,41	„ 9,38.

Polarisation im 0,5 dm-Rohr bei 20°. $d_4^{20} = 0{,}9920$.

	C	Ca	D	Hg	Cu	F
α^0	−4,94	− 5,67	− 6,26	− 7,40	− 8,59	− 9,63
$[\alpha]_4^{20°}$	−9,96	−11,43	−12,62	−14,92	−17,32	−19,42

2-Methyl-5-isopropyl-1-styrylcyclohexanol (1) (IXa).

In der schon beschriebenen Weise wurden 20 g der Acetylenverbindung gelöst in 250 ccm verdünntem Alkohol, mit 4 Portionen zu 10 g Zink-Kupferpaste gekocht. Dann wurde mehrfach ausgeäthert. Das Carbinol destillierte unter 9 mm Druck bei 173—174°. Im Hochvakuum (verlöschende Kathodenstrahlen) bei 102°. Farbloses, schwach zimtartig riechendes Öl.

Titration mit Br: 0,7435 g Subst. brauchten 9,07 ccm Lösung (von 0,0504 g Br in 1 ccm); ber. 9,13 = 99,4 Proc. — 0,8196 g Subst. brauchten 9,97 ccm Lösung; ber. 10,06 = 99,1 Proc.

Polarisation im 0,5 dm-Rohr bei 20°. $d_4^{20} = 0{,}9601$.

	C	Ca	D	Hg	Cu	F
α^0	−4,68	− 5,36	− 5,93	− 7,06	− 8,30	− 9,36
$[\alpha]_4^{20°}$	−9,76	−11,18	−12,35	−14,70	−17,29	−19,50

Wir versuchten auch, denselben Körper aus Tetrahydrocarvon und ω-Bromstyrol-magnesiumbromid darzustellen. 73 g ω-Bromstyrol, 9,6 g Magnesium und 180 g Äther, darauf ließ man 15,4 g des Ketons einwirken. Es bildet sich bei dieser Arbeitsweise immer viel Diphenylbutadien. Durch Destillation läßt sich dieser Kohlenwasserstoff von dem Äthylencarbinol nicht genügend abtrennen, deshalb versuchten wir, die Hauptmenge des Diphenylbutadiens auszufrieren und unter starker Kühlung abzusaugen. Das gelblich gefärbte, ölige Filtrat behandelten wir noch zweimal in derselben Weise, bis beim Abkühlen in Kältemischung nichts Festes mehr sich ausschied. Das Öl destillierte im Hochvakuum beim Siedep. 103° über, währenddem noch festes Diphenylbutadien zurückblieb.

0,2492 g Subst.: 0,7702 g CO_2, 0,2202 g H_2O. — 0,2324 g Subst.: 0,7194 g CO_2, 0,2060 g H_2O.

$C_{18}H_{26}O$	Ber. C 83,65	H 10,14	
	Gef. „ 84,31, 84,44	„ 9,88, 9,91.	

Die Analysen zeigen, daß der Körper noch Diphenylbutadien enthält und zwar ungefähr 7,5 Proc.

Polarisation im 0,5 dm-Rohr bei 20°. $d_4^{20} = 0{,}9695$.

	C	Ca	D	Hg	Cu	F
α^0	−13,35	−15,59	−17,54	−21,57	−26,12	−30,23
$[\alpha]_4^{20^0}$	−27,54	−32,16	−36,19	−44,50	−53,88	−62,37

Die polarimetrische Untersuchung erwies sich insofern als sehr interessant, als der Körper trotz der Verunreinigung mit Diphenylbutadien ein bedeutend größeres Drehvermögen besitzt, als der durch Reduktion des Acetylenderivates erhaltene (IX a).

2-Methyl-5-isopropyl-1-phenyläthylcyclohexanol (*1*) (VIII).

Das Phenyläthylderivat wurde erhalten, als eine Lösung von 18,5 g Phenyläthylbromid[1]) in 70 g Äther mit 2,4 g Magnesium umgesetzt und dann mit 15,4 g Tetrahydrocarvon in Reaktion gebracht wurde. Farbloses, geruchloses Öl vom Siedep. 175—176,5° bei 10 mm Druck. Ausbeute: 20 g.

0,2157 g Subst.: 0,6577 g CO_2, 0,2107 g H_2O.

$C_{18}H_{28}O$	Ber. C 83,01	H 10,84	
	Gef. „ 83,19	„ 10,93.	

[1]) A. **395**, 114 (1913).

Polarisation im 0,5 dm-Rohr bei 20°. $d_4^{20} = 0{,}9585$.

	C	Ca	D	Hg	Cu	F
α^0	−2,16	−2,45	−2,68	−3,13	−3,58	−4,00
$[\alpha]_4^{20°}$	−4,51	−5,12	−5,60	−5,63	−7,48	−8,35

2-Methyl-5-isopropyl-cyclohexyliden-1-acetophenon (X).

Erhitzt man 20 g Methyl-isopropyl-phenyläthinyl-cyclohexanol (Formel II) während 12 Stunden mit der 5 fachen Menge technischer Ameisensäure zum Sieden, so erhält man beim Aufarbeiten des schwarzbraun gefärbten Reaktionsproduktes ein grünlichgelbes, ziemlich dünnflüssiges Öl, das unter 10 mm Druck von 179—181° überdestilliert. Beträchtliche Mengen Harz bleiben im Destillierkolben zurück. Ausbeute: 13,5 g. Dasselbe ungesättigte Keton erhält man auch [1]), wenn man 12 g Acetylencarbinol, in 60 ccm Eisessig gelöst, langsam mit 2,4 ccm konz. Schwefelsäure vermischt. Schon beim ersten Tropfen färbt sich die Lösung gelb, dann orange, schließlich blau, wobei ein schwacher Anstieg der Temperatur beobachtet wird. Nach 24 Stunden wird auf Eis gegossen, die Säure neutralisiert und das Umlagerungsprodukt in Äther aufgenommen. Das *Semicarbazon* des Ketons schmilzt bei 156°. Der durch Zersetzung des Semicarbazons dargestellte Körper wurde, da immer noch etwas gelblich gefärbt, im Hochvakuum destilliert. Siedep. 104°. Doch verlor er dabei nicht den schwachen Farbton.

0,1994 g Subst.: 0,6160 g CO_2, 0,1666 g H_2O.

$C_{18}H_{24}O$	Ber. C 84,32	H 9,44
	Gef. „ 84,47	„ 9,35.

Polarisation im 0,5 dm-Rohr bei $t = 20°$. $d_4^{20} = 0{,}9926$.

	C	Ca	D	Hg	Cu	F
α^0	−15,48	−17,67	−19,55	−23,18	−26,98	−30,22
$[\alpha]_4^{20°}$	−31,18	−35,60	−39,39	−46,70	−54,36	−60,89

3-Methyl-1-acetyl-cyclohexanol-1 (XI).

10 g des Acetylenderivates des Methylcyclohexanols kochten wir mit 36 ccm Denigèsreagens (200 g konz.

[1]) K. H. Meyer u. K. Schuster, B. **55**, 821 (1922).

Schwefelsäure, 30 g Quecksilberoxyd auf 1 Liter Wasser) am Rückflußkühler.[1]) Zuerst entstand ein weißer Niederschlag, der jedoch bei 60° verschwand. In einem Falle trat plötzlich eine heftige, explosionsartige Reaktion ein, wobei sich das Gemisch vollkommen schwarz färbte. Sonst aber war im allgemeinen der Reaktionsverlauf nicht allzu energisch. Nach einer halben Stunde hatte die anfänglich grün gefärbte Mischung eine schwarzgrüne Farbe angenommen. Darauf verdünnten wir mit Wasser und trieben den neuen Ketoalkohol mit Wasserdämpfen über. Er destillierte unter 10 mm Druck bei 104,5—106°. Ausbeute: 8 g. Der über das Semicarbazon gereinigte Körper, eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, hat einen schwach pfefferminzartigen Geruch. Siedepunkt konstant bei 105°/10 mm.

0,2075 g Subst.: 0,5274 g CO_2, 0,1908 g H_2O.

$C_9H_{16}O_2$ Ber. C 69,18 H 10,33
Gef. „ 69,34 „ 10,29.

Polarisation im 0,5 dm-Rohr bei 20°. $d_4^{20} = 0{,}9991$.

	C	Ca	D	Hg	Cu	F
α^0	1,64	1,98	2,29	2,90	3,63	4,30
$[\alpha]_4^{20^0}$	3,28	3,96	4,58	5,80	7,28	8,67

Semicarbazon: Das in üblicher Weise dargestellte Semicarbazon wurde zur Reinigung mit Wasserdampf behandelt, bis keine öligen Bestandteile mehr übergingen. Aus Alkohol umkrystallisiert, bildet es schöne, weiße Nadeln. Schmelzpunkt unter Zersetzung 210°.

0,2162 g Subst.: 38,16 ccm N_2 (740 mm, 17°).

$C_{10}H_{19}O_2N_3$ Ber. N 19,71 Gef. 19,84.

2-Methyl-5-isopropyl-cyclohexanol-1-methylketon (XII).

15 g des Carbinols (I) ließ man langsam zu 80 ccm einer am Rückflußkühler siedenden Denigèslösung zutropfen und erwärmte das Reaktionsgemisch noch 2 Stunden zum schwachen Kochen. Der Ketoalkohol wird mit Wasserdämpfen übergetrieben. Ausbeute: 13 g. Die Reinigung erfolgte über das Semicarbazon. Siedep. 126°/11 mm. Er

[1]) In enger Anlehnung an R. Locquin u. W. Sung, C. r. **176**, 516 (1923); Bull. **35**, 606 (1924).

besitzt einen schwachen, an Tetrahydrocarvon erinnernden Geruch.

0,2073 g Subst.: 0,5508 g CO_2, 0,2086 g H_2O.

$C_{12}H_{22}O_2$	Ber. C 72,67	H 11,19
	Gef. „ 72,50	„ 11,26.

Polarisation im 0,5 dm-Rohr bei 20°. $d_4^{20} = 0{,}9662$.

	C	C	D	Hg	Cu	F
A.-E.	6563	6162	5893	5460,7	5105,6	4861
α^0	− 8,56	− 9,61	−10,43	−12,07	−13,58	−14,75
$[\alpha]_4^{20°}$	−17,71	=19,89	−21,59	−24,98	−28,11	−30,53

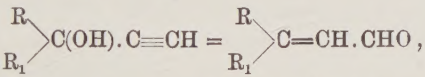
Semicarbazon: Bildet beim Umkrystallisieren aus Alkohol kleine, weiße Nadeln, die bei 212° unter Zersetzung schmelzen.

0,1629 g Subst.: 24,00 ccm N_2 (738 mm, 17°).

$C_{13}H_{25}O_2N_3$	Ber. N 16,45	Gef. 16,52.

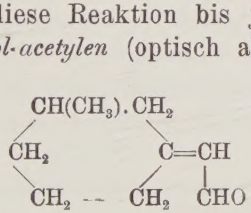
Ungesättigte Aldehyde aus Acetylen-alkoholen.

Acetylen-alkohole (Äthinyl-carbinole) sind jetzt leicht zugänglich geworden, da sie aus den Natriumverbindungen der Ketone und Acetylen direkt entstehen. Wir haben nun gefunden, daß diese tertiären Acetylen-alkohole beim Erwärmen mit Säuren — weitaus am besten geht es mit Ameisensäure — umgelagert werden zu ungesättigten Aldehyden nach der Gleichung:



welche Formulierung wir mit allem Vorbehalt geben, da die Konstitution der neuen Aldehyde noch nicht mit Sicherheit experimentell begründet ist. Die Umlagerung zum Aldehyd erfolgt mit sehr guter Ausbeute, gewöhnlich beträgt diese 80% und mehr der Theorie.

Wir prüften diese Reaktion bis jetzt zunächst beim *3-Methyl-cyclohexanol-acetylen* (optisch aktiv), aus welchem wir den Aldehyd



erhielten.

0,1204 g Subst.: 0,3448 g CO_2, 0,1097 g H_2O.

$C_9H_{14}O$	Ber.	C 78,21	H 10,21
	Gef.	„ 78,11	„ 10,20.

Stark riechendes Öl, Siedep. 10 mm = 85°; $[\alpha]_D = +133°$; $d_4^{20} = 0{,}9433$; Schmelzp. des Semicarbazons = 205°; Schmelzpunkt des Oxims = 81°. Ferner nahmen wir dieselbe Umlagerung vor beim Dimethyl-äthinyl-carbinol (aus Aceton), dem Methyl-äthyl-äthinyl-carbinol, dem Cyclohexanol-carbinol und dem 2,5-Methyl-isopropyl-cyclohexanol-carbinol (aus Tetrahydro-carvon), immer mit dem gleichen günstigen Resultate, nur bei der Verwendung des Acetylen-alkohols aus Aceton waren die Ausbeuten an Aldehyd weniger gut.

Wir möchten uns zurzeit auf diese kurze vorläufige Mitteilung beschränken, um uns, da die Konstitution der Umlagerungsprodukte, sowie der Mechanismus dieser Reaktion noch aufzuklären sind, die ungestörte weitere Bearbeitung dieses Gebietes zu sichern.

Curriculum vitae.

Ich, Eduard Kambli, wurde am 26. November 1900 in Ottenbach (im Kanton Zürich) geboren als Sohn des Hans Kambli, Pfarrer, und der Louise, geb. Schulthess.

Den ersten Primarschulunterricht genoß ich in Wald (Kanton Zürich). Im Jahre 1909 wurde jedoch mein Vater nach Basel berufen. So besuchte ich denn hier noch die letzten zwei Primarklassen, dann das Untere Gymnasium und die Obere Realschule, an der ich 1919 das Reifezeugnis erhielt.

Darauf widmete ich mich dem Studium der Chemie an der Universität Basel. Seit dem Herbst 1919 arbeitete ich unter Leitung von Herrn Prof. Dr. F. Fichter im anorganischen Laboratorium und trat nach dem ersten Vorexamen (Dezember 1922) in die organische Abteilung über. Im Winter 1923/24 wurde ich Vorlesungsassistent bei Herrn Prof. Dr. H. Rupe. Im Dezember 1924 bestand ich das zweite Vorexamen und begann darauf unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Rupe die vorliegende Arbeit, die Ende Sommersemester 1926 abgeschlossen wurde.

Seit Juni 1925 war ich zweiter Lehrassistent im organischen Laboratorium.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten: Bernoulli, Bürki, Fichter, Hagenbach, Ruggli, Rupe, Schmid, Schüepp, Senn, Zehnder, Zickendraht.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, allen diesen Herren meinen bleibenden Dank auszusprechen, insbesondere Herrn Prof. Dr. H. Rupe für seine mannigfachen Ratschläge und Anregungen, die ich in erhöhtem Maße während meiner Assistentenzeit erfahren durfte.

Basel, im November 1926.

Eduard Kambli.